

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077459

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-261722

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

(72)Inventor : KIZU KENICHI
MORIUCHI TAKESHI
OSE SHUNICHIRO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery that can realize a lithium secondary battery that shows excellent cold temperature and rate characteristics and has a large capacity, and is superior in safety.

SOLUTION: This is a positive electrode active material for a lithium secondary battery that is made of 60-95 wt.% of LiCoO_2 having an average particle size in the range of 10-30 μm and 5-40 wt.% of LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) or $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) that has a smaller average particle size than the average particle size of LiCoO_2 .

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-77459

(P2003-77459A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-261722(P2001-261722)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(71) 出願人 000003263

三菱電機工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 木津 賢一

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電機

工業株式会社伊丹製作所内

(73) 発明者 森内 健

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電機

工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の正極活物質および正極、並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、安全性に優れ、しかも、良好な低温／レート特性を示すリチウム二次電池を実現し得るリチウム二次電池用の正極活物質を提供する。

【解決手段】 平均粒径が10～30μmの範囲内にあ
る LiCoO_2 60～95重量％と、当該 LiCoO_2 の
平均粒径よりも平均粒径が小さい LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$ 、 $0 < y < 0.2$) 5～40重量％とからなるリチウム二次電池用の正極活物質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある LiCoO_2 $60 \sim 95$ 重量%と、当該 LiCoO_2 の平均粒径よりも平均粒径が小さい LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) $5 \sim 40$ 重量%とからなるリチウム二次電池用の正極活物質。

【請求項2】 LiCoO_2 の平均粒径と、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) の平均粒径との差が $5 \mu\text{m}$ 以上である請求項1記載のリチウム二次電池用の正極活物質。

【請求項3】 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上である請求項1または2記載のリチウム二次電池用の正極活物質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用の正極。

【請求項5】 請求項4記載の正極を有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用の正極活物質および正極、並びにリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は駆動力、電池容量の点で優れ、また、ニッカド電池等比べて高エネルギー密度、高電圧である等利点が多く、近年、益々注目されている。特に、携帯電話やノート型パソコンといった携帯機器の駆動源としてリチウム二次電池の採用が急速に進んでいる。このため、業界ではより高性能の製品を開発すべく、その構成材料についての研究が盛んに行われている。

【0003】 リチウム二次電池の正極に用いる活物質としては、他のリチウム遷移金属複合酸化物に比べて化学的に安定で、取り扱いが容易である点から、 LiCoO_2 が最も多く実用に供されている。なかでも、粒径の大きな LiCoO_2 は異常反応を起こしにくく、電池の安全性の点から、好ましいとされている。しかし、活物質の粒径を大きくすると、反応面積が小さくなり、活物質内でのイオンの移動距離も長くなるので、電池の低温でのレート特性（以下、低温/レート特性とも称する）が低下するという問題点がある。そこで、本発明者等は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上の大きな LiCoO_2 を熱処理したり、当該 LiCoO_2 とともに使用する導電材を改良したり、また、正極（電極）の作成方法を改良したりすることで、低温/レート特性を改善する対策を図ってきた。しかし、リチウム二次電池の普及に伴い、近

時の電池の高容量化の要求は止まるところがなく、そのために活物質の充填密度を高める（すなわち、集電体上に設ける活物質、導電材および結着剤を含む合材の層の充填密度を高める）ことによって正極の高容量化を図っているが、正極の活物質の充填密度を高くしていくと、低温/レート特性が低下するので（特に、低温での放電開始初期に急激に電圧が落ち込むという現象が生じる。）、電池の高容量化と低温/レート特性を両立するための新たな対策が必要になっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑み、高容量で、安全性に優れ、しかも、良好な低温/レート特性を示すリチウム二次電池を実現し得るリチウム二次電池用の正極活物質および正極を提供することを目的とする。また、本発明は、高容量で、安全性に優れ、しかも、良好な低温/レート特性を示すリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成すべく、鋭意研究した結果、正極活物質として、比較的大粒径の LiCoO_2 に、比較的小粒径の LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) を特定量配合することにより、正極（電極）を高容量化しても、低温/レート特性の低下が生じにくくなることを知見し、該知見に基づいて、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

(1) 平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある LiCoO_2 $60 \sim 95$ 重量%と、当該 LiCoO_2 の平均粒径よりも平均粒径が小さい LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) $5 \sim 40$ 重量%とからなるリチウム二次電池用の正極活物質。

(2) LiCoO_2 の平均粒径と、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) の平均粒径との差が $5 \mu\text{m}$ 以上である上記(1)記載のリチウム二次電池用の正極活物質。

(3) LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y < 0.2$) の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上である上記(1)または(2)記載のリチウム二次電池用の正極活物質。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用の正極。

(5) 上記(4)記載の正極を有するリチウム二次電池。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のリチウム二次電池用の正極活性物質は、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある LiCoO_2 $60 \sim 95$ 重量%と、当該 LiCoO_2 の平均粒径よりもその平均粒径が小さい LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$ 、 $0 < y < 0.2$) $5 \sim 40$ 重量%とからなることを特徴とする。

【0008】かかる特徴を有する本発明の正極活性物質を用いた正極をリチウム二次電池に組み込むことで、低温での放電開始初期に急激に電圧が落ち込むという現象を生じることなく、その後も良好な放電が継続されるリチウム二次電池が得られる。また、このようにして得られる電池は優れた安全性を有する。

【0009】本発明の正極活性物質を使用することで、良好な低温/レート特性を示すリチウム二次電池が得られるのは、本発明者等による多くの実験によって見出したことであるが、その理由はいまだよくわかっていない。

【0010】正極は、通常、集電体上に、活性物質と導電材と結着剤とを含む合材の層（以下、合材層という）を形成することによって形成される。かかる合材層内において、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある LiCoO_2 は比較的大粒径であるため、反応面積が小さい上、当該物質内でのイオンの移動距離も長くなり、大電流が流れると、イオンの濃度勾配が形成されて見かけ上の電圧が低くなってしまう。しかし、この時に、かかる平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 の周囲に、当該 LiCoO_2 よりもその平均粒径が小さい LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1-y$ 、 $0 < y < 0.2$) が存在していることにより、当該 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ は粒径が小さく、それ自体の反応性が高いことから、これらから積極的にイオンの挿入が行われ、正極の電圧低下を防止することができる。この後、長時間放電を行えば、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の電位低下が生じることとなるが、そのころには、正極の内部抵抗による発熱で電解液や LiCoO_2 中におけるイオンの移動が活発になるため、放電を支援なく継続することができる。また、放電を途中で打ち切った場合に、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ との電位差によって、大粒径の LiCoO_2 が小粒径の LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ を充電して、かかる小粒径の LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の電位が回復するため、再び放電を開始した際にも満充電のときと同様の態様で良好な低温/レート特性が得られる。

【0011】当該本発明の正極活性物質において、 LiCoO_2 として平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものを使用するのは、電池の安全性の確保と、正極活性物質の正極中での充填密度の向上（つまり、正極の一定体積当たりの容量の向上）のためである。すなわち、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上であれば電池の安全性が良好となるが、平均粒径が過大になると、 LiCoO_2 の電気抵抗が大きくなり過ぎて、レート特性の低下、特に低温でのレート特性の低下を起しやすくなってしまふ。当該 LiCoO_2 は平均粒径が $12.5 \sim 27.5 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものを使用するのが好ましく、平均粒径が $15 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものを使用するのが特に好ましい。なお、本発明で用いる LiCoO_2 は、（平均粒径 $\times 0.25$ ） \sim （平均粒径 $\times 2.5$ ）の粒径範囲内に全体の $85 \sim 95$ 体積%の粒子が含まれるものである。

【0012】一方、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の平均粒径が LiCoO_2 の平均粒径（ $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 範囲内から選ばれた）よりも小さいものが使用されるが、本発明の効果は顕著に現れるには、その平均粒径が LiCoO_2 の平均粒径よりも $5 \mu\text{m}$ 以上小さいものが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上小さいものがより好ましい（すなわち、 LiCoO_2 の平均粒径と、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の平均粒径との差が $5 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましい）。また、平均粒径が小さくなると、過熱、ショート等の異常時の反応性が高く、電池の安全性が低下する傾向となるので、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の平均粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、特に好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。

【0013】なお、本発明で用いる LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ は、通常、（平均粒径 $\times 0.25$ ） \sim （平均粒径 $\times 2.5$ ）の粒径範囲内に全体の $85 \sim 95$ 体積%の粒子が含まれるものが使用される。

【0014】本発明において、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ との配合比は、 $60 \sim 95$ 重量% [LiCoO_2] : $5 \sim 40$ 重量% [LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$] であるが、特に好ましい配合比は $85 \sim 90$ 重量% [LiCoO_2] : $15 \sim 30$ 重量% [LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$] である。 LiCoO_2 の割合が 95 重量%を超えると、低温/レート特性が低下する傾向となり、好ましくなく、反対に LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ の割合が 40 重量%を超えると、電池の安全性、平均放電電圧等が低下する傾向となり、好ましくない。

【0015】本発明で用いる LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ は、通常、（平均粒径 $\times 0.25$ ） \sim （平均粒径 $\times 2.5$ ）の粒径範囲内に全体の $85 \sim 95$ 体積%の粒子が含まれるものが使用される。

O_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Al}_y\text{O}_2$ の平均粒径は、以下の方法で測定される。最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機溶媒に投入し、35kHz～40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。なお、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率（入射光量に対する出力光量の比）が70%～95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザ光の散乱により個々の粒状物の粒径（ D_1 、 D_2 、 $D_3 \dots$ ）、および各粒径毎の存在個数（ N_1 、 N_2 、 $N_3 \dots$ ）を計測する。マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。即ち、粒子は、レーザ光の照射によって得られる投影像と同面積の断面面を持つ球体と想定され、この断面円の直径（球相当径）が粒径として計測される。平均粒径（ μm ）は、上記で得られた個々の粒子の粒径（ D ）と各粒径毎の存在個数（ N ）とから、下記の式（1）を用いて算出される。

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\Sigma D^3 / \Sigma N)^{1/3} \quad (1)$$

【0016】本発明で用いる LiCoO_2 は、例えば、以下の方法で作製される。すなわち、出発原料となるリチウム化合物とコバルト化合物を、コバルトとリチウムとの原子比が1:1となるようにそれぞれを秤量して混合し、その混合物を温度700℃～1200℃の酸素雰囲気下で、3時間～50時間加熱する等して反応させ、さらに反応して出来たものを粉砕して粒状物とし、該粒状物から目的の平均粒径となる粒子群を収集する。

【0017】また、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）および $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Al}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 1-y$ 、 $0 < y < 0.2$ ）についても同様であり、 LiNiO_2 においては、出発原料となるリチウム化合物とニッケル化合物を、ニッケルとリチウムの原子比が1:1となるようにそれぞれを秤量して混合し、その混合物を温度600℃～900℃の酸素雰囲気下で、3時間～50時間加熱する等して反応させ、さらに反応して出来たものを粉砕して粒状物とし、粒状物から目的の平均粒径となる粒子群を収集する。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）においては、出発原料となるリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物とを、リチウムに対して、ニッケルとコバルトの合計量の原子比（ $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co})$ ）が1:1となるようにそれぞれを秤量して混合し、その混合物を温度600℃～900℃の酸素雰囲気下で、3時間～30時間加熱する等して反応させ、さらに反応して出来たものを粉砕して粒状物とし、該粒状物から目的の平均粒径となる粒子群を収集する。また、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Al}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 1-y$ 、 $0 < y < 0.2$ ）においては、 Li と Ni と Co と Al の原子比が1:（ $1-x-y$ ）: x : y となるように原料となる化合物を秤量して混合し、その混合物

を LiNiO_2 と同様に焼成、粉砕し、粒状物から目的の平均粒径となる粒子群を収集する。

【0018】原料となる化合物としては、各金属の水酸化物、硝酸塩、炭酸塩等が使用できる。また、小粒径のものを収率よく得るために、リチウム以外の金属の水溶性化合物を水に溶解した後、pH調整等によって共沈させ、次に水中にリチウム化合物とともに分散させてスラリーとし、噴霧乾燥させる方法を使うこともできる。

【0019】本発明の正極活物質は、当該活物質・導電材と結着剤を含む合材の層を集電体上に設けることによって正極中に存在させる。すなわち、本発明のリチウム二次電池用の正極は、集電体上に上記本発明の正極活物質と導電材と結着剤を含む合材の層を設けて構成される。その作製方法は、従来からの一般的な方法、すなわち、活物質、導電材および結着剤を含むスラリーを調製し（スラリー調製用の溶媒は、例えば、N-メチルピロリドン等が使用される）、かかるスラリーを集電体上に塗工、乾燥し、得られた塗膜に圧延処理を施す方法等が好適である。

【0020】本発明において、 LiCoO_2 と、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Al}_y\text{O}_2$ は、スラリーの調製時に導電材および結着剤等と共に混練（混合）するだけでよいが、スラリーの調製前に両者をリソブレンドーなど混合機で予め混合しておいてもよい。

【0021】本発明の正極に用いる、導電材としては、人造または天然の黒鉛類や、アセチレンブラック、オイルファーンエスブラック、イクストラコンダクティブカーボンプラックなどのカーボンプラックなどの粒状の炭素材（「粒状」とは、板片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカー状などが含まれ、特に限定されない。）が挙げられる。また、結着剤としては、従来からリチウム二次電池の正極の活物質層に使用されている結着剤を主成分として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）等が使用される。

【0022】集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ10～100 μm 程度、特に15～50 μm 程度の箔や穴あき箔、厚さ25～300 μm 程度、特に30～150 μm 程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0023】集電体上に設ける合材層において、導電材の使用量は活物質100重量部当たり1～10重量部程度が好ましく、特に好ましくは4～7重量部程度である。また、結着剤の使用量は、活物質100重量部当たり1～10重量部程度、好ましくは2～5重量部程度である。

【0024】正極を高容量化するには、集電体上に設ける活物質、導電材および結着剤を含む合材層の充塞密度

を高める必要がある。すなわち、合材層中の空隙を少なくすることが重要である。このため、合材層の作製時、最終段階で圧延処理を行い、合材層中の空隙を減少させる。本発明の正極においては、合材層における合材の充填密度は $3.0 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、特に好ましくは $3.3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ である。すなわち、充填密度が 3.0 g/cm^3 より小さいと、正極の容量が十分に確保されにくく、電池の高容量化が不十分となる場合があり、また、 3.6 g/cm^3 より大きくなると、正極(合材層)に電解液が十分量保持されにくく、低温/レート特性が低下したり、さらには低温/レート特性の低下とともに容量低下を生じる場合がある。

【0025】ここで充填密度(g/cm^3)とは、正極における合材の単位体積当たりの重量であり、集電体上の単位面積当たり合剤の存在量(g/cm^2)を求め、当該合剤の存在量(g/cm^2)を合剤層の平均厚み(cm)で割ることによって求められる。

【0026】なお、本発明の正極においては、合材層の厚み(圧延処理後)は $40 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $50 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

【0027】本発明の正極を使用してリチウム二次電池を構成する場合、負極、電解液、セパレータ等の負極以外の電池の構成要素は特に限定されず、公知のものを常法に従って使用することができる。

【0028】負極は集電体上に、活物質および結着剤を含む合材の層が形成されて構成されるが、活物質としては、各種黒鉛材、カーボンブラック、非晶質炭素材(ハードカーボン、ソフトカーボン)、活性炭等の公知のリチウム二次電池の負極用の活物質として使用されている粒状の炭素材を使用できる。これらのうちでも、電池の放電特性をより向上させる観点からは、黒鉛化炭素が好ましい。該粒状の炭素材の粒形状は特に限定されず、薄片状、球状、擬球状、塊状、ウィスカ状等のいずれでもよい。

【0029】また、黒鉛化炭素においては、粒状物以外に繊維状のものをを用いることができ、この場合、直線状のものでも、カーンしたものでよい。かかる繊維状の黒鉛化炭素の大きさは、特に限定されないが、平均繊維長が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ が特に好ましい。また、平均繊維径が $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が特に好ましく、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ がとりわけ好ましい。また、この時のアスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は $1 \sim 5$ であるのが好ましく、 $3 \sim 5$ が特に好ましい。

【0030】かかる繊維状の黒鉛化炭素の大きさ(繊維径、繊維長)は、電子顕微鏡を用いて測定できる。すなわち、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことがで

きる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であれば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えば良い。但し、繊維がカーン等している場合であれば、繊維上の最も互いに離れる任意の二点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。なお、平均繊維径、平均繊維長は測定個数の個数平均値である。

【0031】結着剤には、従来からリチウム二次電池の負極の活物質層に使用されている結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の高分子材料が使用される。

【0032】負極の合材層中の活物質の量(集電体上の単位面積当たりの活物質の存在量)は、通常、 $3 \sim 30 \text{ g/cm}^2$ 程度、好ましくは $5 \sim 20 \text{ g/cm}^2$ 程度である。合材層全体における活物質と結着剤の割合は重量比(活物質:結着剤)で一般に $80:20 \sim 98:2$ である。

【0033】電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の種々の溶媒を挙げることができる。これらは1種または2種以上を混合して使用することができるが、エチレンカーボネート4~20体積% (好ましくは6~18体積%)と、プロピレンカーボネート3~17体積% (好ましくは5~15体積%)と、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種25~50体積% (好ましくは30~35体積%)と、ジメチルカーボネート40~60体積% (好ましくは45~55体積%)との混合溶媒を用いるのが好ましい。当該混合溶媒を用いることで、粘度が低く、しかも、低温で凝固しにくい電解液を構成することができ、本発明が目的とする低温/レート特性の向上により好ましい結果を与える。

【0034】エチレンカーボネートの混合比が4体積%未満であるとリチウム塩の溶解が起こりにくく、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、20体積%を越えると電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、17体積%を越えると電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくない。また、ジエチル

カーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種の混合比が25体積%未満である、と、低温下で電解液が凍結しやすく、リチウムイオンの移動が阻害される虞があり、好ましくなく、50体積%を越えと電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくない。ジメチルカーボネートの混合比が40体積%未満である、と、電解液の粘度が高くなり、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、60体積%を越えと低温下で電解液が凍結しやすく、リチウムイオンの移動が阻害される虞があり、好ましくない。

【0035】電解液に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などが挙げられる。これらのうち一種のみを用いても良い、二種以上を用いても良い。解離定数が大きく、熱安定性が高く、と毒性が少ない点から、これらのうち LiPF_6 が好ましく用いられる。

【0036】電解液に溶解させるリチウム塩を増加させることは、常温以上においては、限界電流密度を増加させる点から有効といえる。しかし、低温下では、塩の解離に限界がある。そのため、リチウム塩を増量しても電荷を運ぶのに有効なリチウム塩の増加は望めず、逆に、電解液の粘度を増加させ、リチウムイオンの拡散速度を遅くしてしまい、結果、低温特性を低下させてしまう。従って、リチウム塩の濃度は0.5モル/L〜1.5モル/L、好ましくは0.7モル/L〜1.2モル/Lとなるように電解液を調整するのがよい。

【0037】セパレータには、ポリオレフィンセパレータ等の従来からリチウム二次電池で使用されている公知のセパレータが使用される。ここで、セパレータは多孔質のものでも、実質的に孔形成を行っていない、中実のセパレータでもよい。また、ポリオレフィンセパレータはポリエチレン層単体やポリプロピレン層単体のものでもよいが、ポリエチレン層とポリプロピレン層とを積層したタイプが好ましく、特に安全性の点からPP/PE/PPの3層タイプが好ましい。

【0038】電池の形態は特に限定されない。従来からリチウム二次電池で使用されている公知のものを使用でき、例えば、Fe、Fe(Niメッキ)、SUS、アルミ、アルミ合金等の金属からなる円筒筒、角筒筒、ボタン状筒等や、ラミネートフィルム等のシート状の外装材が使用される。ラミネートフィルムとしては、銅、アルミニウム等の金属箔の少なくとも片面にポリエステル、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂層が形成されたものが好ましい。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0040】実施例1

〔正極〕活物質としての平均粒径 $19\mu\text{m}$ の LiCoO_2 85重量部および平均粒径 $1\mu\text{m}$ の LiNiO_2 15重量部と、導電材としてのケッチェンブラック1重量部および塊状黒鉛3重量部の混合物と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン4重量部と、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドン50重量部とを、混練（混合）しスラリーとした。このスラリーを集電体となる幅 55mm 、長さ 550mm のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させ、圧延処理を施し、正極全体の厚みが $145\mu\text{m}$ となるように合材層を形成し、正極を完成させた。合材層における合材の充填密度を測定したところ、 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0041】〔負極〕活物質としての黒鉛化炭素繊維（平均繊維径 $8\mu\text{m}$ ）100重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8重量部と、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドン80重量部とを混合してのスラリー化した。このスラリーを集電体となる幅 57mm 、長さ 600mm の銅箔の両面に塗工、乾燥し、さらに圧延処理を行って、負極全体の厚みが $165\mu\text{m}$ となるように合材層を形成し、正極を完成させた。負極を完成させた。

【0042】〔リチウム二次電池の組立〕エチレンカーボネート10体積%と、プロピレンカーボネート10体積%と、エチルメチルカーボネート30体積%と、ジメチルカーボネート50体積%とからなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/L溶解した電解液を調製した。そして、上記作成した正極と負極とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレータを介して捲回し、これを円筒型の電池缶（外径 18mm 、内径 17.5mm 、高さ 65mm ）に収容し、この後、正極と負極との間に電解液を含浸させて、リチウム二次電池を完成させた。

【0043】実施例2

活物質として、平均粒径 $19\mu\text{m}$ の LiCoO_2 70重量部と平均粒径 $7\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 30重量部を使用し、他は実施例1に準拠して、全体厚みが $148\mu\text{m}$ の正極を作製した。合材層における合材の充填密度を測定したところ、 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、スラリーの塗工量のみを変更し、他は実施例1と同様に全体厚厚みが $162\mu\text{m}$ の負極を作製した。これら正極と負極を使用し、その他は実施例1と同様に電池を作製した。

【0044】実施例3

活物質として平均粒径 $19\mu\text{m}$ の LiCoO_2 75重量部と平均粒径 $9\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 25重量部を使用し、他は実施例1に準拠して、全体厚みが $148\mu\text{m}$ の正極を作製した。合材層における合材の充填密度を測定したところ、 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ であった。この正極と実施例2で作製した負極と同じ負極を使用し、その他は実施例1と同様に電池を作製した。

【0045】比較例1

活物質として平均粒径 $19\mu\text{m}$ の LiCoO_2 100重量部を使用し、他は実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。合材層における合材の充填密度を測定したところ、 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、スラリーの塗工量のみを変更し、他は実施例1と同様に全体厚みが $160\mu\text{m}$ の負極を作製した。これら正極と負極を使用して、その他は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0046】比較例2

活物質として平均粒径 $11\mu\text{m}$ の LiNiO_2 100重量部を使用し、他は実施例1に準拠して、全体厚みが $156\mu\text{m}$ の正極を作製した。合材層における合材の充填密度を測定したところ $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、スラリーの塗工量のみを変更し、他は実施例1と同様に全体厚みが $154\mu\text{m}$ の負極を作製した。これら正極と負極を使用して、その他は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0047】比較例3

活物質として平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 70重量部と平均粒径 $11\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 30重量部を使用し、他は実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。合材層における合材の充填密度を測定したところ、 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ であった。この正極と比較例1で作製した負極と同じ負極を使用し、その他は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0048】なお、上記実施例および比較例で使用した LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ の各平均粒径はマイクロトラック粒度分析計（島津製作所社製、SALD-3000J）にて測定した。

【0049】以上実施例1～3および比較例1～3で作製したリチウム二次電池につき、以下の測定と評価試験

を行った。

【0050】〔電池の容量〕 20°C の環境下で、定電流一定電圧充電（ 1900mA 、 4.2V 、 2.5 時間）後、定電流放電（ 950mA 、カットオフ電圧： 2.5V ）を行い、放電時間 \times 電流より容量を求める。

【0051】〔低温特性〕

①放電開始直後の電圧の落ち込み

20°C の環境で定電流一定電圧充電（ 1900mA 、 4.2V 、 2.5 時間）後、 -20°C で定電流放電（ 1900mA 、カットオフ電圧： 2.5V ）を行い、電圧変化を記録する。記録した電圧を縦軸に、放電開始からの時間を横軸にして、グラフを作成した後、放電開始直後に見られる極小値を読み取り、落ち込み電圧とする。この落ち込みで電圧が高いほど、電圧の落ち込みが小さく、好ましい。

【0052】②低温での間欠放電

この試験は例えば作動電圧が電池1本当たり、 3V 以上の携帯無線機を -20°C の環境で断続的に使用する場合を想定している。 20°C の環境で、定電流一定電圧充電（ 1900mA 、 4.2V 、 2.5 時間）後、 -20°C で5分間の定電流放電（ 1900mA ）と1時間の休止を交互に行い、放電中の電圧が 3V 以下になるまで繰り返し、そのひとつ前までの放電回数を間欠放電可能な回数とする。

【0053】〔釘刺し試験〕 20°C 環境で、定電流一定電圧充電（ 1900mA 、 4.3V 、 2.5 時間）後、釘を電池缶の側面中央に突き刺し、破裂、発煙または発火が生じるかを観察する。試験は10本の電池について行い、破裂、発煙または発火が起こった電池の本数を全本数で割り、その発生率を求めた。

【0054】以上の試験結果が以下の表1である。

【0055】

〔表1〕

	容量 (mAh)	落ち込み電圧 (V)	間欠放電 可能回数	釘刺し試験 (%)
実施例1	1978	3.39	5	0
実施例2	2021	3.31	4	0
実施例3	2003	3.42	5	0
比較例1	1946	3.18	2	0
比較例2	1925	3.48	3	100
比較例3	1956	3.37	4	80

【0056】

〔発明の効果〕以上の説明により明らかなように、本発明によれば、高容量で、安全性に優れ、しかも、良好な低温/レート特性を示すリチウム二次電池を達成し得る

リチウム二次電池用の正極活物質および正極を提供できる。また、これらを使用することによって、高容量で、安全性に優れ、しかも、良好な低温/レート特性を示すリチウム二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大瀬 俊一郎

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL07 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14

CJ28 DJ16 HJ02 HJ05

5H050 AA06 AA08 AA15 BA17 CA08

CA29 CB08 FA17 GA05 GA27

HA02 HA05